

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-265777

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

C08L 71/12
 C08J 5/24
 C08K 5/00
 C08K 5/3477
 H05K 1/03
 H05K 3/46

(21)Application number : 2001-068857

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 12.03.2001

(72)Inventor : SAITO EIICHIRO
 KOMORI KIYOTAKA
 ITO NAOKI

(54) POLYPHENYLENE OXIDE RESIN COMPOSITION, PREPREG, LAMINATED BOARD, PRINTED WIRING BOARD AND MULTI-LAYERED PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyphenylene oxide resin composition which gives a molten resin exhibiting good flowability on molding and is excellent in molding properties.

SOLUTION: The polyphenylene oxide resin composition comprises a polyphenylene oxide and triallylisocyanurate. As the polyphenylene oxide, a one having a number-average molecular weight ranging from 2,000 to 12,000 is employed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-265777
(P2002-265777A)

(43)公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	マークコード(参考)
C 08 L 71/12		C 08 L 71/12	4 F 0 7 2
C 08 J 5/24	CEZ	C 08 J 5/24	CEZ 4 J 0 0 2
C 08 K 5/00		C 08 K 5/00	6 E 3 4 6
5/3477		5/3477	
H 05 K 1/03	6 1 0	H 05 K 1/03	6 1 0 H
		審査請求 有	請求項の数11 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-68857(P2001-68857)

(71)出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(22)出願日 平成13年3月12日 (2001.3.12)

(72)発明者 斎藤 英一郎

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 古森 清季

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74)代理人 100087767

弁理士 西川 寛清 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリフェニレンオキサイド樹脂組成物、プリプレグ、積層板、プリント配線板、多層プリント配線板

(57)【要約】

【課題】 成形時の溶融樹脂の流動性が良好で成形性に優れたポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリフェニレンオキサイド、トリアリルイソシアヌレートを含有してなるポリフェニレンオキサイド樹脂組成物に関する。ポリフェニレンオキサイドとして、数平均分子量が2000~12000の範囲のものを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフェニレンオキサイド、トリアリルイソシアヌレートを含有してなるポリフェニレンオキサイド樹脂組成物において、ポリフェニレンオキサイドの数平均分子量が2000～12000の範囲であることを特徴とするポリフェニレンオキサイド樹脂組成物。

【請求項2】 相溶化剤を含有して成ることを特徴とする請求項1に記載のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物。

【請求項3】 離燃剤を含有して成ることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物。

【請求項4】 溶剤が添加されたポリフェニレンオキサイド樹脂組成物のワニスにおいて、離燃剤が、ポリフェニレンオキサイド及びトリアリルイソシアヌレートに非反応の臭素化有機化合物であり、かつ、溶剤に溶解せず、分散していることを特徴とする請求項3に記載のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物。

【請求項5】 臭素化有機化合物の真比重が2.0～3.5であることを特徴とする請求項4に記載のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物。

【請求項6】 ポリフェニレンオキサイドを30～60質量部、トリアリルイソシアヌレートを35～62質量部の割合で含有して成ることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物。

【請求項7】 ポリフェニレンオキサイドを30～60質量部、トリアリルイソシアヌレートを35～62質量部の割合で含有し、かつ、臭素の含有量がポリフェニレンオキサイド樹脂組成物全量に対して8～20質量%になるように臭素化有機化合物を含有して成ることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか記載のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1乃至請求項7のいずれかに記載のポリフェニレンオキサイド樹脂組成を基材に含浸し、加熱乾燥して半硬化させて成ることを特徴とするプリプレグ。

【請求項9】 請求項8に記載のプリプレグの所定枚数を加熱加圧して積層成形して成ることを特徴とする積層板。

【請求項10】 請求項9に記載の積層板の表面に導体パターンを作製して成ることを特徴とするプリント配線板。

【請求項11】 請求項9に記載の積層板の表面に導体パターンを作製すると共に、請求項8に記載のプリプレグを所定枚数加熱加圧成形して成ることを特徴とする多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリント配線板等

の絶縁材料として有用な、耐熱性をするポリフェニレンオキサイド樹脂組成物、並びにこのポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を用いたプリプレグ、このプリプレグを用いた積層板、さらにこの積層板を使用したプリント配線板、多層プリント配線板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年の電子機器は、搭載される半導体デバイスの高集積化とパッケージの精緻化、プリント配線板の高密度配線化及び接合、実装技術の向上に伴い、非常に進展しており、特に、移動体通信のような高周波数帯を利用する電子機器においては、進展が著しい。

【0003】 この種の電子機器を構成するプリント配線板は、多層化と微細配線化が同時進行しているが、情報処理の高速化に要求される信号伝達速度の高速化には材料の誘電率を低減することが有効であり、また、伝送時の損失を低減するためには誘電正接（誘電損失）の少ない材料を使用することが効果的である。

【0004】 このような高周波数帯を利用する電子機器のプリント配線板には、誘電率や誘電損失等の高周波特性が優れている点でポリフェニレンオキサイド樹脂（ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂とも言う）が適しているが、ポリフェニレンオキサイド樹脂は一般に耐熱性や寸法安定性が十分であるとはいえないものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本出願人は、耐熱性の向上と寸法安定性の向上を図ったポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を特開平8-231847号公報で提案している。すなわち、ポリフェニレンオキサイド、トリアリルイソシアヌレート、相溶化剤、離燃剤として非反応性臭素化化合物をそれぞれ配合してポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を調製するようにしたものである。

【0006】 しかし、ポリフェニレンオキサイドは、それ自身の融点が高いため、ポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を用いて作製したプリプレグは溶融粘度が高い。このため、例えば多層プリント配線板を製造するために、回路として導体パターンを表面に設けたプリント配線板にプリプレグを重ねて加熱加圧成形するにあたって、通常の成形温度では溶融時の粘度が高くて流动性が低く、導体パターン間に樹脂を十分に充填することが困難であって、ボイドやカスレが発生し易く、成形性に問題を有するものであった。

【0007】 本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、成形時の溶融樹脂の流动性が良好で成形性に優れたポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を提供することを目的とするものであり、またこのポリフェニレンオキサイド樹脂組成物を用いたプリプレグ、積層板、プリント配線板、多層プリント配線板を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係るポリフェニレンオキサイド樹脂組成物は、ポリフェニレンオキサイド、トリアリルイソシアヌレートを含有してなるポリフェニレンオキサイド樹脂組成物において、ポリフェニレンオキサイドの数平均分子量が2000~12000の範囲であることを特徴とするものである。

【0009】また請求項2の発明は、請求項1のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物には相溶化剤を含有して成ることを特徴とするものである。

【0010】また請求項3の発明は、請求項1又は2のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物には難燃剤を含有して成ることを特徴とするものである。

【0011】また請求項4の発明は、溶剤が添加された請求項1乃至3のポリフェニレンオキサイド樹脂組成物のワニスにおいて、難燃剤が、ポリフェニレンオキサイド及びトリアリルイソシアヌレートに非反応の臭素化有機化合物であり、かつ、溶剤に溶解せず、分散していることを特徴とするものである。

【0012】また請求項5の発明は、請求項4において、臭素化有機化合物の真比重が2.0~3.5であることを特徴とするものである。

【0013】また請求項6の発明は、請求項1乃至5において、ポリフェニレンオキサイドを30~60質量部、トリアリルイソシアヌレートを35~62質量部の割合で含有して成ることを特徴とするものである。

【0014】また請求項7の発明は、請求項1乃至6において、ポリフェニレンオキサイドを30~60質量部、トリアリルイソシアヌレートを35~62質量部の

割合で含有し、かつ、臭素の含有量がポリフェニレンオキサイド樹脂組成物全量に対して8~20質量%になるよう臭素化有機化合物を含有して成ることを特徴とするものである。

【0015】本発明の請求項8に係るプリプレグは、請求項1乃至請求項7のいずれかに記載のポリフェニレンオキサイド樹脂組成を基材に含浸し、加熱乾燥して半硬化させて成ることを特徴とするものである。

【0016】本発明の請求項9に係る積層板は、請求項8に記載のプリプレグの所定枚数を加熱加圧して積層成形して成ることを特徴とするものである。

【0017】本発明の請求項10に係るプリント配線板は、請求項9に記載の積層板の表面に導体パターンを作製して成ることを特徴とするものである。

【0018】本発明の請求項11に係る多層プリント配線板は、請求項9に記載の積層板の表面に導体パターンを作製すると共に、請求項8に記載のプリプレグを所定枚数加熱加圧成形して成ることを特徴とするものである。

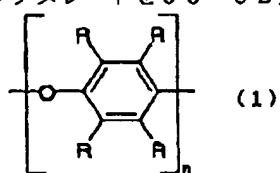
【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0020】本発明において用いられるポリフェニレンオキサイド(以下PPOと称する)はポリフェニレンエーテル(PPE)とも称されるものであり、化学構造式が例えば次の一般式(1)で表される樹脂である。

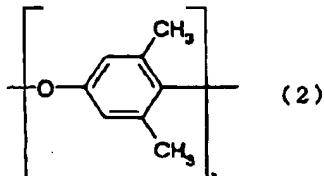
【0021】

【化1】



(式中、nは繰り返し単位数を表わし、200~400の整数である。RはHまたは炭素数1~3の炭化水素基であり、Rは同じ基でも異なる基でもよい。)

【0022】上記の一般式(1)で表されるPPOの一例としては、次の式(2)で表されるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)を挙げること



(式中、nは繰り返し単位数を表わし、200~400の整数である。)

【0024】このようなPPOは、例えば、米国特許第4059568号明細書に開示されている方法で合成したもの用いることができるものであり、特に限定され

ができる。

【0023】

【化2】

るものでないが、例えば、重量平均分子量(Mw)が46000~53000で、数平均分子量(Mn)との比、すなわち、分子量分布(Mw/Mn)が4.0~

4, 5のものが好ましい。しかし、このままでPPOの融点及び溶融粘度が高いため、このPPOを含有する樹脂組成物の溶融粘度が高く、多層プリント配線板製造用のプリプレグなどの材料として用いると、成形性の上で問題がある。そこで本発明では、PPOの分子量を低減することにより、樹脂組成物の溶融粘度を低減し、成形性の向上を図るようにしている。

【0025】PPOの分子量を低減する手法としては、PPOにフェノール種を反応させる「The Journal of Organic Chemistry, 34297-303(1969)」に記載の方法を使用することができる。この反応で使用されるフェノール種としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、2, 6-ジメチルフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル等を挙げることができるが、硬化後の耐熱性を向上させるために、2官能以上のフェノール種を使用することがより好ましい。また、本反応の開始剤として、過酸化ベンゾイル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-1, 4-ジフェノキノン、クロラニル、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノキシル、*t*-ブチルペルオキシソブロビルモノカーボネート、アゾビスイソブチロニトリルのような酸化剤を用いるのが好ましく、必要に応じてカルボン酸金属塩などで本反応を促進することもできる。また、反応後の成分として、低分子量アルコールのような揮発性の高い成分を発生する開始剤が誘電率上昇を抑制できるため、より好ましい。このようにフェノール種を反応させて低分子量化して得られるPPOは、数平均分子量が2000~12000の範囲であることが好ましい。数平均分子量がこの範囲より高いと、溶融粘度が高く成形性を向上させることができないものであり、また数平均分子量がこの範囲より小さいと、分子量が低過ぎて耐熱性を得ることが難しくなるものである。

【0026】そして本発明では、耐熱性と寸法安定性とを改良するために、PPOにトリアリルイソシアヌレート(以下TAICと称する)を配合し、さらにスチレン・ブタジエンブロックコポリマー、スチレン・イソブレンブロックコポリマー、1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエン、マレイン変性ポリブタジエン、アクリル変性ポリブタジエン、エポキシ変性ポリブタジエンからなる群から選ばれる少なくとも一種の相溶化剤を配合してPPO樹脂組成物を調製するのが好ましい。TAICは、そのモノマー(以下m-TAICと称する)とプレポリマー(以下p-TAICと称する)のいずれか一方を用いるようにしてもよく、あるいは両方を併用するようにしてもよい。

【0027】本発明のPPO樹脂組成物には、必要に応じてさらに難燃剤を配合することができる。ここで、PPOとTAICに相溶化剤及び難燃剤を配合したPPO樹脂組成物に溶剤を添加してワニスとして用いる場合、難燃剤として、PPO及びTAICに非反応の臭素化有

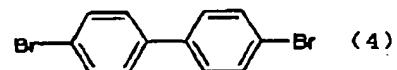
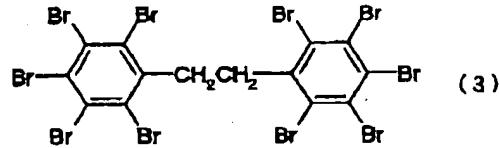
機化合物を用いるのが好ましく、かつこの難燃剤は溶剤に溶解させず、分散させて使用することが好ましい。すなわち、熱可塑性のPPOと熱硬化性のTAICとを混合した状態で硬化させて積層板を製造すると、両者は相互侵入網目構造【IPN (Interpenetrating Polymer Network)】を形成し、耐熱性の高い積層板として極めて優れた構造となる。しかし難燃剤が不飽和結合を有する反応型の難燃剤である場合や、溶剤に溶解する溶解型の難燃剤である場合には、この難燃剤が、PPO-TAICのIPN中に侵入してIPNの形成を阻害し、その結果、TAICの未重合残渣が多く発生し、このPPO樹脂組成物を用いて作製した積層板の耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びガラス転移点(以下Tgと称する)が低下するおそれがある。一方、難燃剤がPPO及びTAICに非反応の臭素化有機化合物であり、かつ溶剤に溶解せず分散していることにより、難燃剤を樹脂中にフィラーとして存在させることができ、PPO-TAICのIPNの形成を阻害せず、TAICが略完全に硬化して良好なIPNを形成することができるものであり、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びTgを向上させることができるものである。

【0028】さらに、上記の臭素化有機化合物は、真比重が2.0~3.5であることが好ましい。すなわち、難燃剤である臭素化有機化合物の真比重が2.0未満の場合はワニス中での分散性が悪く、また真比重が3.5を超える場合には、PPO樹脂組成物のワニス中で沈降し易くなつて、常に攪拌していないと均一なワニスが得られず、作業性が悪くなる。

【0029】上記のような臭素化有機化合物としては、芳香族臭素化化合物が好ましく、次の化学構造式(3)で表されるデカブロモジフェニルエタンや、化学構造式(4)で表される4, 4-ジブロモビフェニル等を挙げることができる。

【0030】

【化3】



【0031】ここで、本発明のPPO樹脂組成物にあつて、PPOとTAICは、PPOを30~60質量部、TAICを35~62質量部の割合で含有するのが好ましい。すなわち、PPOが30質量部未満で、TAIC

が62質量部を超える割合の場合には、PPO樹脂組成物を用いて作製した積層板は脆くなり易く、またPPOが60質量部を超え、TACが35質量部未満の割合の場合には、十分なIPNを形成することができず、積層板の耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びTgを十分向上させることができない。

【0032】また、難燃剤として臭素化有機化合物を用いる場合、臭素の含有率がPPO樹脂組成物全量に対して8~20質量%になるように、臭素化有機化合物の含有量を設定するのが好ましい。すなわち、臭素の含有率がPPO樹脂組成物全量に対して8質量%未満の場合には、PPO樹脂組成物を用いて作製した積層板の難燃性が低く、UL規格の94V-0のレベルの難燃性を維持できなくなり、逆に20質量%を超える場合には、積層板を製造する加熱加圧成形時に臭素(Br)が解離して積層板の表面に析出し易くなり、積層板の耐熱性が低下する傾向が生じるおそれがある。

〔0033〕さらに本発明のPPO樹脂組成物において、相溶化剤の含有量は樹脂分に対し10質量%以下が好ましい。相溶化剤の含有量がこれを超えると、耐熱性の低下が起こるおそれがあり好ましくない。

〔0034〕上記のようにして得られる本発明のPPO樹脂組成物を用いてプリプレグを作製することができるが、PPO樹脂組成物を基材に含浸してプリプレグを得るために、まずPPO、TAIC、離燃剤としての臭素化有機化合物、必要に応じて加えられる相溶化剤と有機溶媒とを混合し、PPO樹脂ワニスを調製する。この有機溶媒としては、臭素化有機化合物を溶解せず、樹脂成分を溶解し、かつ反応に悪影響を及ぼすものでなければ特に限定されないものであり、例えば、メチルエチルケトン等のケトン類、ジブチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素など適当な有機溶媒を一種あるいは二種以上を混合して用いることができる。ワニスの樹脂固形分の濃度は、ワニスを基材に含浸する作業に応じて適当に調整すればよいものであり、例えば50～90質量%が適当である。

〔0035〕そして上記のように調製したワニスを基材に含浸し、さらに加熱乾燥して有機溶媒を蒸発させることによって、プリプレグを得ることができる。この基材としては、有機纖維やガラス纖維の織布または不織布を用いることができる。このプリプレグは、上記のPPO樹脂組成物からなるので、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性に優れ、ガラス転移点が高いものである。また基材へのワニスの含浸量は、プリプレグ中の樹脂固形分の重量比率が35質量%以上になるようにするのが好ましい。一般に基材の誘電率は樹脂のそれよりも大きいので、このプリプレグを用いて得られる積層板の誘電率を小さくするには、プリプレグ中の樹脂固形分の含有量を上記の質

量比率より多くするのが望ましいのである。例えば、基材にEガラス布を用いたプリプレグにおいては、37質量%以上の樹脂固形分の含有量で誘電率3.7以下を達成することができるものであり、基材にNEガラス布を用いたプリプレグにおいては、45質量%以上の樹脂固形分の含有量で誘電率3.4以下を達成することができるものである。

【0036】本発明においては、上記のようにして得たプリプレグを用いて積層板を作製することができる。すなわち、上記のプリプレグを一枚または複数枚重ね、さらにその上下の両面又は片面に銅箔などの金属箔を重ね、これを加熱加圧成形して積層一体化することによって、両面金属箔張り又は片面金属箔張りの積層板を作製することができるものである。このようにして得られる積層板は、上記のプリプレグを用いて形成されているので、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性に優れ、ガラス転移点が高いものである。

〔0037〕 そしてこのようにして作製した積層板の表面の金属箔をエッティング加工等して回路形成をすることによって、積層板の表面に回路として導体パターンを設けたプリント配線板を得ることができるものである。このように得られるプリント配線板は、上記の積層板を用いて形成されているので、誘電率が低く、電気特性に優れるものである。

【0038】さらに、このプリント配線板を内層用プリント配線板として用い、導体パターンの金属箔に表面処理を施した後、本発明で得たプリプレグを介して複数枚のプリント配線板を重ねると共に、その最外層に本発明で得たプリプレグを介して金属箔を重ね、これを加熱加圧成形して積層一体化することによって、多層プリント配線板を作製することができるものである。このように多層プリント配線板の成形を行なうにあたって、PPO樹脂組成物のPPOは分子量が2000～12000と低く、溶融粘度が低くて流动性が良好であるため、ポイドやカスレの発生なく成形を良好に行なって、導体パターン間に樹脂を十分に充填することができるものであり、回路の信頼性が高く電気特性に優れた多層プリント配線板を得ることができるものである。

【0039】尚、上記の各成形条件は、PPO樹脂組成物の各原料の配合比率により異なるものであり、特に限定されるものでないが、一般的には温度170℃以上230℃以下、圧力0.98MPa以上5.9MPa以下(10kg/cm²以上60kg/cm²以下)の条件で適切な時間、加熱加圧するのが好ましい。

[0040]

【実施例】以下本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0041】(実施例1) PPO(日本ジーイープラス
チックス株式会社製:商品名「ノリルPX9701」、
数平均分子量14000)を30質量部、フェノール種

としてビスフェノールAを0.30質量部、開始剤としてt-ブチルペルオキシソプロピルモノカーボネート（日本油脂株式会社製：商品名「バーブチルI」）を0.27質量部、ナフテン酸コバルトを0.008質量部それぞれ配合し、これに溶剤であるトルエンを90質量部加えて80℃にて1時間混合し、分散・溶解させて反応させることによって、PPOの分子量調整をする処理を行った。この処理後に得られた透明のPPO溶液のPPOは、数平均分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフ(GPC)にて測定したところ、7800であった。

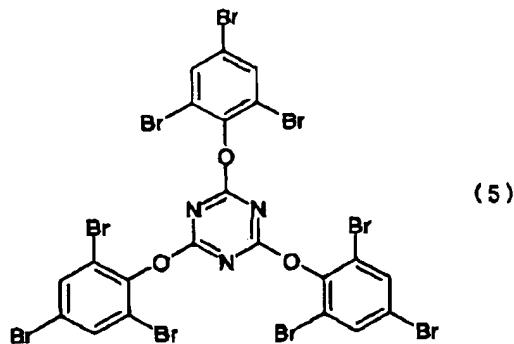
〔0042〕このようにして得た数平均分子量7800のPPO溶液に、m-TAIC(日本化成株式会社製)を30質量部、D-TAIC(第一工業製薬株式会社製:商品名「P-TAIC-1000C」)を20質量部、相溶化剤としてスチレン・ブタジエン・ブロックコポリマー(旭化成工業株式会社製:商品名タフブレンA)を5質量部、難燃剤として臭素化有機化合物であるデカブロモジフェニルエタン(三井東圧ファイン株式会社製:商品名「ブランエロンBDE」、Br82.3質量%)を15質量部、及び開始剤として α 、 α' ビス(t-ブチルバーオキシ-m-イソブロビル)ベンゼン(日本油脂株式会社製:商品名「PB-P」)を3質量部配合し、これを溶剤であるトルエン中で混合して、分散・溶解させることによってPPO樹脂組成物のワニスを得た。

【0043】このようにして得たPPO樹脂組成物のワニスにおいて、難燃剤はPPO及びTAICに非反応の呉素化有機化合物であるので、ワニス中で難燃剤は溶剤に溶解していず、分散していた。

【0044】（実施例2～16）PPOの分子量調整を、フェノール種、開始剤の種類及び量を表1乃至3のように設定して行ない、そして分子量調整したPPO溶液にTAC、相溶化剤、難燃剤、開始剤（開始剤は実施例1と同じ）の種類と量を表1乃至3のように設定して配合し、これを溶剤であるトルエン中で混合し、分散・溶解させることによってPPO樹脂組成物のワニスを得た。尚、表1においてAIBNはアソビスイソブチロニトリルであり、表2において「Saytex8010」はアルベマール社製のデカブロモ芳香族化合物である。また表3において「SR-245」は溶剤（トルエン）に溶解する溶解型の難燃剤である化学式（5）で表される添加型難燃剤（日産化学株式会社製：商品名「SR-245」、Br 67.4質量%）を示し、ペンタブロモジフェニルエーテルは比重2.2の添加型難燃剤（三井東庄ファイン株式会社製、Br 70質量%）である。

[0045]

〔化4〕



〔0046〕(比較例1) PPOの分子量調整をせず、そのまま用いるようにした他は、実施例1と同様にしてPPO樹脂組成物のワニスを得た。

〔0047〕次に、上記のようにして実施例1～16及び比較例1で得たPPO樹脂組成物のワニスをEガラスクロス(日東紡績株式会社製:商品名「116E」)に含浸させた後、温度120℃、5分間の条件で加熱乾燥し、溶媒を除去して樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

【0048】このプリプレグについて、樹脂流れ性を評価した。樹脂流れ性の試験はJIS C 6521に準拠して行なった。結果を表1乃至表3に示す。

【0049】また、このようにして得た1枚のプリプレグの両面に35μm厚の銅箔(ST箔)を重ね、これを温度180℃、圧力2.9MPa(30kg/cm²)、180分間の成形条件で加熱加圧し、多層プリント配線板用の両面銅張積層板を得た。

【0050】次に、この両面銅張積層板を用い、両面の銅箔にプリント配線加工を行なって内層用回路としての導体パターンを作製することによって、内層用のプリント配線板を得た。次いで、この内層用プリント配線板の両面の銅箔の導体パターンの表面に黒化処理を施し、この内層用プリント配線板を2枚使用して、その両面にそれぞれプリブレグを1枚ずつ配してこれらを重ね、その上下両側に厚さ18μmの銅箔(ST箔)を重ねて、温度180℃、圧力2.9MPa(30kg/cm²)、180分間の成形条件で加熱加圧し、多層プリント配線板用の6層銅張積層板を得た。

【0051】このようにして得られた多層プリント配線板用の6層銅張積層板を50mm×50mmにカットして、外層銅箔をエッチングにて除去し、成形性、吸湿率、吸湿後はんだ耐熱性を評価した。ここで、成形性の測定は、内層パターンとして、導体厚み35μm、残銅率50%、2.54ピッチの格子状パターンを使用し、ボイド、かすれの有無を目視にて判定することによって行なった。吸湿率の測定は、JIS C 6481に準拠して行なった。吸湿耐熱性の測定は、銅張積層板を100℃で2時間煮沸するD-2/100のテストと135℃、2気圧、2時間のプレッシャークッカーテスト

(PCT)を行なった後、サンプル数5個で、260℃の半田槽中に20秒間浸漬したときのフクレ等の発生の有無を目視で観察して行なった。これらの結果を表1乃至表3に示す。

【0052】また多層プリント配線板用の6層鋼張積層板を100mm×10mmにカットし、JIS C 6481と同様にして、内層処理された側の鋼箔と樹脂との間の接着強度を測定することによって、内層鋼箔の接着力を評価した。結果を表1乃至表3に示す。

【0053】また、5枚のプリフレグを重ね、その上下両面に厚さ18μmの鋼箔(ST箔)を重ねて、温度180℃、圧力4.9MPa(50kg/cm²)、18

0分間の成形条件で加熱加圧し、プリント配線板用の両面鋼張積層板を得た。

【0054】得られた両面鋼張積層板の表面の鋼箔をエッチングして除去し、50mm×50mmにカットして、ガラス転移点(Tg)、誘電率、誘電正接、難燃性、鋼箔接着力を評価した。ここで、ガラス転移点の測定は粘弾性スペクトロメーターを用いて行ない、難燃性の測定はUL法で行なった。さらに、誘電率、誘電正接、鋼箔接着力をJIS C 6481に準拠して測定した。これらの結果を表1乃至表3に示す。

【0055】

【表1】

(質量部、質量%)

	実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	実験例5	実験例6
PPO 樹脂ワ ニス	PPOの配合量	30	30	30	30	30
	フエ-8電	ビ-2フエ-8A	ビ-2フエ-8A	ビ-スフエ-8A	ビ-スフエ-8A	2.65-35A フエ-8
	フエ-8電配合量	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	開始剤	ビ-アチル	ビ-アチル	ビ-アチル ソル	AIBN	ビ-アチル
	開始剤の配合量	0.27	0.2	0.2	0.27	0.35
	PPUの分子量	7800	11000	2800	9100	7800
	TAICの配合量	46	46	46	46	46
	相溶化剤 共重合体	アクリルアクリル 共重合体	アクリルアクリル 共重合体	アクリルアクリル 共重合体	アクリルアクリル 共重合体	—
	相溶化剤配合量	5	5	5	5	—
	硬化剤	アクリル アクリル	アクリル アクリル	アクリル アクリル	アクリル アクリル	アクリル アクリル
	硬化剤の高比重	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	難燃剤の配合量	15	15	15	15	15
	臭素含有率(%)	13	13	13	13	13
	難燃剤分散状態	良好	良好	良好	良好	良好
積層板	プリフレグ	鋼箔密着性(%)	20.4	15.8	27.2	14.5
	Tg (℃)	201	306	191	198	201
	誘電率(1MHz)	3.53	3.6	3.61	3.59	3.65
	誘電正接(1MHz)	0.0027	0.0026	0.0032	0.003	0.0027
	難燃性	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0
	鋼箔の接着力 (kgf/cm ²)	1.35	1.41	1.2	1.33	1.29
多層プリント 配線板	二次成形性	良好	良好	良好	良好	良好
	吸湿率	0.28	0.26	0.27	0.26	0.31
	吸湿後はんだ 耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	内層鋼箔の接 着力(kgf/cm ²)	0.83	0.71	0.80	0.8	0.81

【0056】

【表2】

(質量部、質量%)

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
PPO 樹脂ワニス	PPOの配合量	30	30	45	25	30
	フェノール樹脂	ビスフェノールA	ビスフェノールA	ビスフェノールA	ビスフェノールA	ビスフェノールA
	ワニ・レジ配合量	0.3	0.3	0.45	0.25	0.3
	開始剤	アーブチル	アーブチル	アーブチル	アーブチル	アーブチル
	開始剤の配合量	0.27	0.27	0.53	0.23	0.27
	PPOの分子量	7800	7800	4000	4000	7800
	TAICの配合量	48	46	31	51	48
	相溶化剤	ステレンブタジエン 共重合体	ステレンブタジエン 共重合体	-	-	ステレンブタジエン 共重合体
	相溶化剤配合量	5	5	-	-	6
	触媒剤	- Savter 8010	アーブチル フェニルアゼン	アーブチル フェニルアゼン	アーブチル フェニルアゼン	アーブチル フェニルアゼン
	触媒剤の真比重	-	0.2	3.2	3.2	3.2
	触媒剤の配合量	-	15	16	15	10
プリント 層板	異常含有率(%)	-	13	13	9	13
	触媒剤分散状態	-	良好	良好	良好	良好
	樹脂流れ性(%)	20.4	19.2	18.9	26.4	20.4
	Tg (°C)	207	206	197	213	202
	誘電率(1MHz)	3.48	3.66	3.46	3.62	3.5
	誘電正接(1MHz)	0.0026	0.0027	0.0025	0.0029	0.0026
	耐候性	HB	V-0	V-0	V-0	V-0
多層プリント 記録板	面附の接着力 (kgf/cm²)	1.4	1.31	1.2	1.18	1.35
	二次成形性	良好	良好	良好	良好	良好
	吸湿率	0.3	0.23	0.22	0.34	0.31
	吸湿後はんだ 耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
内層隔離の接着力 (kgf/cm²)						
0.92						

【0057】

【表3】

(質量部、質量%)					
	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1
PPO 樹脂ワニス	PPOの配合量	30	30	52	20
	フジノト電	ビスフェノルA	ビスフェノルA	ビスフェノルA	—
	7,1-1種配合量	0.3	0.3	0.52	0.26
	開始剤	ハーブチル	ハーブチル	ハーブチル	—
	開始剤の配合量	0.27	0.27	0.53	0.23
	PPOの分子量	7800	7800	7800	14000
	TAICの配合量	46	46	24	46
	相溶化剤	アクリルジエン 共重合体	アクリルジエン 共重合体	アクリルジエン 共重合体	アクリルジエン 共重合体
	相溶化剤配合量	5	5	5	5
	難燃剤	SR-246 フニカルテル	アクリルモジ フニカルテル	アクリルモジ フニカルテル	アクリルモジ フニカルテル
複層板	難燃剤の真比重	2.8	2.2	3.2	3.2
	難燃剤の配合量	20	19	15	15
	臭素含有率(%)	16	16	13	14
	難燃剤分散状態	溶解	一部溶解	良好	良好
	プリプレグ	樹脂流れ性(%)	23.3	21.4	13.9
多層プリント配線板	Tg (°C)	147	163	168	211
	吸湿率(1MHz)	8.6	3.66	3.44	3.69
	吸電正接(1MHz)	0.0029	0.0028	0.0025	0.0033
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0
	耐溶剤の接着力 (kgf/cm ²)	1.01	1.03	0.88	1.25
二次成形性	二次成形性	良好	良好	かすれやや 有り	良好
	吸湿率	0.71	0.34	0.22	0.6
	吸湿後はんだ 耐熱性	ニズリング発 生	異常なし	異常なし	剥れ発生
	内面剥落の強 度(1kgf/cm ²)	0.8	0.75	0.31	0.74

【0058】表1乃至表3にみられるように、各実施例のものは、比較例1のものよりもプリプレグの樹脂の流れ性が良好で、多層プリント配線板の成形性も良好であることが確認される。尚、実施例12はPPOの分子量が低めであるので、ガラス転移点がやや低く、実施例13は難燃剤としてワニスの溶剤に溶解するものを用いているので、ガラス転移点、吸湿率、吸湿後耐熱性に問題を有し、実施例14は難燃剤としてワニスの溶剤に一部溶解するものを用いているので、ガラス転移点に問題を有し、実施例15はTAICの配合量が少ないので、ガラス転移点に問題を有し、実施例16はPPOの配合量が少ないので、吸湿後耐熱性に問題を有する。

【0059】

【発明の効果】上記のように本発明の請求項1に係るポリフェニレンオキサイド樹脂組成物は、ポリフェニレンオキサイド、トリアリルイソシアヌレートを含有してなるポリフェニレンオキサイド樹脂組成物において、数平均分子量が2000～12000の範囲のポリフェニレンオキサイドを用いるようにしたので、ポリフェニレンオキサイドとトリアリルイソシアヌレートの硬化物でIPN構造を形成して耐熱性を高く得ることができると共に、分子量が比較的低いポリフェニレンオキサイドを用

いることによって成形時の溶融樹脂の流動性を良好にすることことができ、成形性を高めることができるものである。

【0060】また請求項2の発明は、ポリフェニレンオキサイド樹脂組成物に相溶化剤を含有するようにしたので、ポリフェニレンオキサイドとトリアリルイソシアヌレートの配合比を変更してもIPN構造を形成し易くすることができ、耐熱性を高く得ることができるものである。

【0061】また請求項3の発明は、ポリフェニレンオキサイド樹脂組成物に難燃剤を含有するようにしたので、難燃性を高く得ることができるものである。

【0062】また請求項4の発明は、溶剤が添加されたポリフェニレンオキサイド樹脂組成物のワニスにおいて、難燃剤として、ポリフェニレンオキサイド及びトリアリルイソシアヌレートに非反応の臭素化有機化合物であり、かつ、溶剤に溶解せず、分散するものを用いるようにしたので、難燃剤は組成物中にフィラーとして存在させることができ、ポリフェニレンオキサイドとトリアリルイソシアヌレートの硬化物でIPN構造を形成することを阻害することができなくなって、耐熱性を高く得ることができるものである。

【0063】また請求項5の発明は、難燃剤の臭素化有機化合物として、真比重が2.0~3.5のものを用いるようにしたので、臭素化有機化合物がワニス中で沈降し難く、搅拌を常時しなくとも均一なワニスを得ることができるものである。

【0064】また請求項6の発明は、ポリフェニレンオキサイドを30~60質量部、トリアリルイソシアヌレートを35~62質量部の割合で含有するようにしたので、耐熱性を高く得ることができるものである。

【0065】また請求項7の発明は、ポリフェニレンオキサイドを30~60質量部、トリアリルイソシアヌレートを35~62質量部の割合で含有し、かつ、臭素の含有量がポリフェニレンオキサイド樹脂組成物全量に対して8~20質量%になるように臭素化有機化合物を含有するようにしたので、耐熱性を高く得ることができると共に、難燃性を高く得ることができるものである。

【0066】本発明の請求項8に係るプリプレグは、請求項1乃至請求項7のいずれかに記載のポリフェニレン

オキサイド樹脂組成を基材に含浸し、加熱乾燥して半硬化させたものであり、成形性が良好なプリプレグを得ることができるものである。

【0067】本発明の請求項9に係る積層板は、請求項8に記載のプリプレグの所定枚数を加熱加圧して積層成形したものであり、成形性良く積層板を得ることができるものである。

【0068】本発明の請求項10に係るプリント配線板は、請求項9に記載の積層板の表面に導体パターンを作製したものであり、成形性良くプリント配線板を得ることができるものである。

【0069】本発明の請求項11に係る多層プリント配線板は、請求項9に記載の積層板の表面に導体パターンを作製すると共に、請求項8に記載のプリプレグを所定枚数加熱加圧成形したものであり、成形性良く成形を行なうことができ、導体パターン間に樹脂を十分に充填してボイドやかすれのない多層プリント配線板を得ることができるものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
H 05 K 3/46

識別記号

F I
H 05 K 3/46

テ-マコ-ド (参考)
T

(72)発明者 伊藤 直樹
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株
式会社内

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB09 AB28 AD42
AE07 AE10 AE11 AE13 AF15
AF20 AG03
4J002 BL01X BP01X CH07W EB137
·EU187 EU196 FD137 GQ00
GQ01 GQ05 HA08
5E346 AA54 CC04 CC08 CC32 DD12
DD32 EE06 EE09 HH13 HH18
HH32